

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表 号

特表平6-500584

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成6年(1994)1月20日

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号	F I
C 0 8 L 75/04	N G H	8620-4 J	
C 0 8 K 5/21			
C 0 8 L 75/04	N G B	8620-4 J	
C 0 9 J 175/04	J F B	8620-4 J	
	8617-4 M		H 0 1 L 23/30 R
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平3-514584  
 (86) (22) 出願日 平成3年(1991)9月9日  
 (85) 翻訳文提出日 平成5年(1993)3月16日  
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 1 / 0 1 7 1 0  
 (87) 国際公開番号 W O 9 2 / 0 5 2 2 7  
 (87) 国際公開日 平成4年(1992)4月2日  
 (31) 優先権主張番号 P 4 0 2 9 5 0 4 . 4  
 (32) 優先日 1990年9月18日  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (D E)  
 (81) 指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,  
 D K , E S , F R , G B , G R , I T , L U , N L , S  
 E ) , B R , J P , U S

(71) 出願人 ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフ  
 ト・アウフ・アクチェン  
 ドイツ連邦共和国 ディー4000 デュッセル  
 ルドルフ 13、ヘンケルシュトラアセ 67  
 番  
 (72) 発明者 ボドラ、トーレ  
 ドイツ連邦共和国 ディー4019 モーンハ  
 イム、ドイッセンシュトラアセ 31番  
 (72) 発明者 マヨロ、マルティーン  
 ドイツ連邦共和国 ディー5140 エルケレ  
 ンツ、ザンクト・マルティヌスシュトラア  
 セ 33番  
 (74) 代理人 弁理士 青山 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特別な可塑剤を含む封止用および接着用コンパウンド

## (57) 【要約】

アルコキシシラン末端ポリウレタンをベースとし、ジウレタンを可塑剤として含む湿分硬化性封止用および/または接着用コンパウンドに関する。ジウレタンは、ジオール混合物および一官能性イソシアネートを実質的に全ての遊離水酸基を反応させるか、またはジイソシアネートおよび一官能性アルコールを実質的に全ての遊離イソシアネート基を反応させて調製する。同時に、湿分硬化性封止用および/または接着用コンパウンドの製法およびその接続部封止材としての使用に関する。

## 請求の範囲

1. 室温において適用しうる湿分硬化性封止用および/または接着用コンパウンドにおいて、

—イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーの遊離NCO基を、NCO反応性基含有アルコキシシランと實質的に完全に反応させて調製するアルコキシシラン末端ポリウレタン、および

—可塑剤として、

a) ジオール混合物と一官能性イソシアネートを遊離OH基を實質的に完全に反応させて、または

b) ジイソシアネートと一官能性アルコールを遊離NCO基を實質的に完全に反応させて製造するジウレタンを含むコンパウンド。

2. コンパウンド基準で、アルコキシシラン末端ポリウレタンを20〜50重量%、好ましくは25〜45重量%およびジウレタンを5〜50重量%、好ましくは10〜40重量%ならびにその他典型的添加剤を0〜75重量%、好ましくは10〜80重量%の量で含む請求項1記載の封止用および/または接着用コンパウンド。

3. 可塑剤として、

a) 平均分子量1000〜6000のポリプロピレングリコールを50重量%以上、好ましくは70重量%以上の量、および芳香族ならびに/もしくは脂肪族モノイソシアネートを含む直鎖ジオール混合物、または

b) 平均分子量500〜2000のポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルを50重量%以上、好ましくは70重量%以上の量および芳香族ならびに/もしくは脂肪族ジイソシアネートを含む直鎖モノアルコール混合物から製造されるジウレタンを含む請求項1または2に記載の封止用および/または接着用コンパウンド。

4. OH末端ポリオール混合物とジイソシアネートから得られる平均NCO官能価が少なくとも2のNCO末端ポリウレタンプレポリマーを、アルコキシシ

ランと反応させてアルコキシシラン末端ポリウレタンを製造する請求の範囲1〜3のいずれかに記載の封止用および/または接着用コンパウンド。

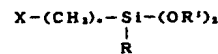
5. アルコキシシランと、

a) OH末端ポリオール混合物とジイソシアネートを反応させて、平均NCO官能価が少なくとも2であるNCO末端ポリウレタンプレポリマーを生成する反応および、NCO基と炭素数1〜18の直鎖または分枝脂肪族一官能性アルコールならびに/もしくはモノアルキルポリエーテルアルコールを部分的に反応させて、平均NCO官能価が少なくとも1、かつ2未満であるポリウレタンプレポリマーを生成する部分反応、または

a') OH末端ポリオール混合物をモノおよびジイソシアネートの混合物と反応させて、平均NCO官能価が少なくとも1、かつ2未満であるNCO末端ポリウレタンプレポリマーを形成する反応により得られる平均NCO官能価が少なくとも1、かつ2未満であるNCO末端ポリウレタンプレポリマーを反応させてアルコキシシラン末端ポリウレタンを製造する請求の範囲1〜3のいずれかに記載の封止用および/または接着用コンパウンド。

6. 平均分子量1000〜6000のポリプロピレングリコールを少なくとも部分的に、好ましくは50重量%以上の量で含む直鎖OH末端ポリオール混合物からNCO末端ポリウレタンプレポリマーを製造する請求の範囲1〜5のいずれかに記載の封止用および/または接着用コンパウンド。

7. NCO末端ポリウレタンプレポリマーの實質的に全ての遊離NCO基を、一般式



[式中、Xは、SH、NHR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>-CH-CH-CH<sub>2</sub>-O および/または



(NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NHR<sup>2</sup>、

Rは、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>H<sub>3</sub>および/またはOR<sup>1</sup>、

R<sup>1</sup>は、炭素数1〜10の所望により置換された脂肪族、脂環式および/または芳香族炭化水素基、

R<sup>2</sup>は、Hおよび/または炭素数1〜10の所望により置換された脂肪族、脂環式および/または芳香族炭化水素基、

nは2〜6、mは1または2である。]

で示されるアルコキシシランと反応させて調製するアルコキシシラン末端ポリウレタンを含む請求の範囲1〜6のいずれかに記載の封止用および/または接着用コンパウンド。

8. NCO末端ポリウレタンプレポリマーの實質的に全ての遊離NCO基をアルコキシシランと反応させて調製したアルコキシシラン末端ポリウレタンを、ジオール混合物および一官能性イソシアネートを實質的に全ての遊離OH基を反応させることにより、あるいはジイソシアネートおよび一官能性アルコールを實質的に全てのNCO基を反応させることにより調製したジウレタンに、攪拌しながら、好ましくは15〜80℃の温度で添加することを特徴とするアルコキシシラン末端ポリウレタンおよび可塑剤含有の湿分硬化性封止用および/または接着用コンパウンドの製法。

9. 要すれば顔料、充填剤および/または硬化触媒などの典型的添加剤を使用する、アルコキシシラン末端ポリウレタンおよびジウレタンを含む混合物の湿分硬化性封止用および/または接着用コンパウンド、好ましくは接着部封止用コンパウンドとしての使用。

## 明 細 書

特別な可塑剤を含む封止用および接着用コンパウンド

本発明は、ジウレタンを可塑剤として含むアルコキシシラン末端ポリウレタンをベースとする封止用および/または接着用コンパウンド、その製法および、アルコキシシラン末端ポリウレタンを封止用および/または接着用コンパウンドとしてジウレタンとの混合物として使用することに関する。

アルコキシシラン末端の湿分硬化一成分系ポリウレタンは、建設関連産業および自動車産業において塗膜、封止用および接着用コンパウンドとして広い範囲に使用されている。これの適用においては、弾性、接着力および硬化速度を厳密な要求に適合させなければならない。弾性ならびに粘りつき、可塑性および加工性を改善するために、この系に可塑剤を添加することができる。従来、アルコキシシラン末端ポリウレタンの通常の添加剤の一つとして、典型的な可塑剤が常に混合されていた。即ち、例えば、米国特許第4,555,561号によれば、フタレート、ベンゾエート、塩素化パラフィンまたは芳香族炭化水素が、可塑剤として20重量%までの量で添加されている。残念ながら、これら従来の可塑剤の欠点は可塑剤の移行傾向であり、この傾向は湿気、高気圧および対流過程に起因し、特にアルコキシシラン末端ポリウレタンを他の液体または固体に接触させる場合に顕著である。例えば、塗料などと共に塗膜して硬化したアルコキシシラン末端ポリウレタンは、従来の可塑剤の移行しようとする傾向により外観上の好ましくない変化を受ける。

ドイツ国特許出願公開第3 7 14 768号は、影響可能なPVC粉末を含んでおり、追加の可塑剤（増量剤）としてジウレタンを含む、NCO基により硬化するポリウレタン封止用コンパウンドに記載している。追加の可塑剤としてそこで使用されるジウレタンは、一方で貯蔵中のイソシアネート末端ポリウレタンの腐蝕反応を防止し、他方でPVCの影響挙動を制限する。従って、可塑剤としてPVCを含むNCO末端ポリウレタンがジウレタンを添加することにより貯蔵中に更に安定になり、同時にPVCの影響性を制限するということが、この文献か

ら当量に明らかなことのすべてである。

本発明が解決しようとする課題は、アルコキシラン末端ポリウレタンと溶剤性のある可塑剤を含み、それにより従来の可塑剤の欠点を克服しうる、アルコキシラン末端ポリウレタンベースとする封止用および/または接着用コンパウンドを提供することである。

従って、本発明は、室温において適用しうる湿分硬化性封止用および/または接着用コンパウンドにおいて、

— イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーの遊離NCO基を、NCO反応性基含有アルコキシランと實質的に完全に反応させて調製するアルコキシラン末端ポリウレタン、および

— ジオール混合物と一官能性イソシアネートを、遊離OH基を實質的に完全に反応させることにより、または、ジイソシアネートと一官能性アルコールを遊離NCO基を實質的に完全に反応させることにより製造するジウレタンを可塑剤として含有するコンパウンドに関する。

本発明の湿分硬化性封止用および/または接着用コンパウンドは、アルコキシラン末端ポリウレタンと可塑剤としてのジウレタンを、要すれば他の典型的添加剤との混合物として含む。アルコキシラン末端ポリウレタンは、NCO末端ポリウレタンプレポリマーの實質的に全ての遊離NCOをイソシアネート反応性基含有アルコキシランと反応させる公知の方法で得られる。NCO末端ポリウレタンプレポリマーは、OH末端のポリオール混合物とジイソシアネートを使用して得られる。ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアルキレンジオールおよび/または2個もしくはそれ以上の遊離OH基を含有するポリアセタールからなる群から選ばれる一種またはそれ以上のポリオールを、本発明の目的に使用することができる。

上述のポリオールおよびその製造は従来技術から公知である。例えば、ポリエステルポリオールは、ジカルボン酸をトリオールもしくは過剰のジオールおよび/またはトリオールと反応させて、並びにエポキシ化(脂肪)エステルをアルコー

ルで開環させて製造することができる。ε-カプロラクトンとジオールから得られるポリカプロラクトンジオールもポリエステルポリオールとして通ずる。本発明によれば、ポリエステルポリオールは、低分子量ジカルボン酸、例えばアジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸およびフタル酸に、過剰量の、炭素数2〜12のジオール、トリメチロールプロパンおよび/またはグリセロールと反応させて得ることが好ましい。酸性触媒の存在下におけるホルムアルデヒドとジオールおよび/またはポリオールの重縮合生成物はポリアセタールの例に挙げることができる。ポリアルキレンジオール、例えばポリブタジエンジオールなどは、種々の分子量のものが市販品として入手可能である。ポリエーテルポリオールは、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを共重合もしくはブロック重合させて、またはポリアルキレングリコールを二官能性もしくは三官能性のアルコールと反応させて得られる。また、テトラヒドロフランのアルコールとの開環生成物の重合体もポリエーテルポリオールとして通ずる。本発明の一つの好ましい態様は、アルコキシル化生成物、特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパン-1,2-ジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタジオール、1,4〜2,2個の炭素原子を有するヒドロキシ脂肪アルコール、特にヒドロキシステアリアルアルコールの工業用混合物、トリメチロールプロパンおよびグリセロールからなる群から選ばれる二官能性または三官能性アルコールのエトキシ化および/またはプロポキシ化生成物を使用することに特徴がある。平均分子量が300〜6000の範囲、500〜4000の範囲にあるポリオールが本発明の目的に好ましい。OH末端の遊離ポリオールの混合物、特に分子量1000〜6000のポリプロピレングリコールを少なくとも部分的に含むポリオール混合物が最も好ましい。OH末端のポリオールの混合物は、平均分子量1000〜6000のポリプロピレングリコールを、ポリオール混合物基準で50重量%以上の量、好ましくは70重量%〜100重量%の量で含有することが好ましい。分子量の異なるポリプロピレングリコールの

混合物も当然使用できる。実用上、アルコキシラン末端ポリウレタンの硬化後に充分高い強度値を得るために、高分子量ポリプロピレングリコールの含有率を制限すべきである。分子量の異なるポリプロピレングリコールの混合物は、分子量4000以上のポリプロピレングリコールを、ポリオール混合物基準で75重量%未満の量で含有することが好ましい。

発明の一つの態様において、OH末端ポリオールはジイソシアネートと反応して、平均NCO官能価が少なくとも2であるNCO末端ポリウレタンプレポリマーを形成する。適当なジイソシアネートは、芳香族ジイソシアネート、例えば2,4-および2,6-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルイソシアネートおよび/またはキシレンジイソシアネートなどである。適当な脂肪族ジイソシアネートは、特に、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、デカン-1,10-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチレンキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよび/または脂肪族ニトリル二量体の水素化中に生じるアミンをホスゲン化して得られる工業用イソシアネートなどである。アルコキシラン末端ポリウレタンをシリコンに置換した脂肪族ジイソシアネート、特にトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートが適用に推奨される。

本発明の第二の態様においては、平均NCO官能価が少なくとも1、かつ2未満であるNCO末端ポリウレタンプレポリマーをアルコキシランと反応させる。相当するNCO末端ポリウレタンであって、平均NCO官能価が少なくとも1、かつ2未満のものは、

a) 平均NCO官能価が少なくとも2であるポリウレタンプレポリマーを、続いて1〜18個の炭素原子を有する一官能性の直鎖または分枝状脂肪アルコールおよび/またはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて、平均NCO官能価が少なくとも1、かつ2未満であるポリウレタンプレポリマーを生じさせ

る方法、または

a') OH末端ポリオールをモノおよびジイソシアネートの混合物と反応させて、平均NCO官能価が少なくとも1、かつ2未満であるポリウレタンプレポリマーを生じさせる方法

の二つの異なる方法により得られる。

方法a)に使用される一官能性の直鎖または分枝状脂肪アルコールは、特に、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールおよび/またはヘキサノールの異性体ならびにC<sub>8-18</sub>脂肪アルコール、例えばオクタノール、デカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノールおよび/またはオクタデカノールなどである。脂肪アルコールは、例えば、天然脂肪酸の還元により得られ、純粋な形態と工業用混合物形態の両方で使用することができる。低級アルコールを無水の形態で製造することは困難なので、直鎖の一価アルコール、特にC<sub>8-18</sub>の直鎖一価アルコールが好ましい。分子量が異なっている、好ましくは分子量が1000〜2000の範囲にあるモノアルキルポリエーテルアルコールを、直鎖または分枝状脂肪アルコールの代りに、またはこれとの混合物として使用することができる。モノアルキルポリエーテルアルコールが、それ自身でまたは、4〜18個の炭素数を有する直鎖脂肪アルコールとの混合物としてのいずれでも使用できるので好ましい。

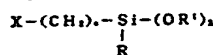
上の方法a')に記載したジイソシアネートとの混合物として使用するモノイソシアネートは、フェニルイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよび/またはナフチレンジイソシアネートなどの芳香族モノイソシアネートであることが好ましい。

これらをアルコキシランと反応させた後において、第1の態様により得られるNCO官能価が少なくとも2であるポリウレタンプレポリマーは、比較的硬い封止用および接着用コンパウンドを生じる。このポリウレタンプレポリマーは、平均NCO官能価が2〜2.5であることが好ましい。より高いNCO官能価のポリウレタンプレポリマーは、硬度が高く、従って実態に取り扱うのがほとんど

ど不可能な高粘度生成物を生じる。

第2の態様により得られる平均NCO官能価が少なくとも1、かつ2未満であるポリウレタンプレポリマーは、柔軟で弾性的な封止用およびまたは接着用コンパウンドを生じる。NCO末端ポリウレタンプレポリマーのNCO官能価が低い程、硬化したシラン化最終生成物は柔らかいようである。従って、NCO末端ポリウレタンプレポリマーの概平均NCO官能価は1.2~1.8の範囲が最良である。

両態様および両方法により得られるNCO末端ポリウレタンプレポリマーはイソシアネート反応性基を含むアルコキシシランと反応するが、ポリウレタンプレポリマーの實質的に全ての遊離NCO基が反応する。原則として、適当なアルコキシシランは、反応性基中に反応性の水素原子またはエポキシ基を含むものである。一般式：



[式中、Xは、SH、NHR<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>-CH-CH-CH<sub>3</sub>-O および/または

(NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NHR<sup>1</sup>、

Rは、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>H<sub>3</sub>および/またはOR<sup>1</sup>、

R<sup>1</sup>は、炭素数1~10の所望により置換された脂肪族、脂環式および/または芳香族炭化水素基、

R<sup>2</sup>は、Hおよび/または炭素数1~10の所望により置換された脂肪族、脂環式ならびに/もしくは芳香族炭化水素基、

nは2~6、mは1または2である。]

で示されるアルコキシシランを使用することが好ましい。

上式で示されるアルコキシシランは、それ自体が公知の物質である。アミノアルキルアルコキシシランおよびN-(アミノアルキル)-アミノアルキルアルコキシシランの製造は、フランス特許第11 40 301号、同第11 89 988

ルすることができる。即ち、好ましいアミノおよび/またはメルカプトアルキルアルコキシシランは、置換基R<sup>1</sup>が脂肪族炭化水素基である場合、更に迅速に硬化する。従って、メルカプトエチルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、(β-アミノエチル)-トリメトキシシランおよび/または(γ-アミノプロピル)-トリメトキシシランが特に最も好ましい。

その次に好ましい本発明の態様では、イソシアネート反応性基を含む他のアルコキシシランを、一般式で示されるアルコキシシランと混合してポリウレタンプレポリマーと反応させることができる。即ち、上述のブルーデマンの書籍に記載されたアミノフェニルアルコキシシラン、カルボキシおよび/またはヒドロキシ置換アルコキシシランを少量、好ましくはアルコキシシランを基準にして20重量%以下で使用する事ができる。

NCO末端ポリウレタンプレポリマーとアルコキシシランとの反応は、触媒、例えば本特許第3,627,722号により公知の触媒の存在下で行うのが好ましい。スズおよび/またはチタン化合物、特にジブチルスズジラウレートに触媒を使用することが好ましい。

本発明において、湿分硬化性の封止用および/または接着用コンパウンドは、アルコキシシラン末端ポリウレタンに加えて、可塑剤としてジウレタンを含む。ジウレタンはそれ自体公知であり、OH末端ジオールと一官能性イソシアネートを實質的に全ての遊離水酸基を反応させること、またはジイソシアネートと一官能性アルコールを實質的に全ての遊離NCO基を反応させることにより得られる。炭素数2~22のジオール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロパン-1,2-ジオール、ジブタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、炭素数14のヒドロキシ脂肪アルコールの工業用混合物、特にヒドロキステアリルアルコールを、ジオールをベースとするジウレタンの製造に使用することができる。直鎖ジオール混合物が好ましく、平均分子量1000~6000のポリプロピレングリコールを50重量%以上の量、好ましくは70重量%以上の量で含有するものが特に好ましい。ポリプロピレングリコールのみをベ

号、同第12 17 009号ならびに同第12 54 063号、およびブルーデマン (Plueddesann)著、「シラン・カップリング・エージェンツ(Silane Coupling Agents)」、プレナムプレス(Plenum Press)、ニューヨーク (1982年)、29~45頁に記載されている。一般に、アミノ有機官能性アルコキシシランは、ハロアルキルアルコキシシランとアンモニウムもしくはアミンとの反応により、またはシアノアルキルアルコキシシランのハロゲン化により得られる。メルカプトアルキルアルコキシシランは、例えば、クロロアルキルアルコキシシランと塩化水素のアンモニウム塩の反応により得られる。エポキシアルキルアルコキシシランもブルーデマンの書籍に記載されており、例えば、アルコキシシランの不飽和エポキシへの添加またはアルキレンアルコキシシランのエポキシ化により得られる。

本発明によれば、上式で示される同様のあるいは異種のアミノアルキルアルコキシシランを使用することができる。メルカプトアルキルアルコキシシランおよび/またはアミノアルキルアルコキシシランは、その入手の容易さにより特に好ましい。アミノアルキルアルコキシシランの中では、(β-アミノエチル)-トリメトキシシラン、(γ-アミノプロピル)-トリメトキシシラン、(β-アミノエチル)-メチルジメトキシシラン、(γ-アミノプロピル)-メチルジメトキシシラン、(β-アミノメチル)-トリメトキシシラン、(γ-アミノプロピル)-トリメトキシシラン、(β-アミノエチル)-メチルジエトキシシランおよび/または(γ-アミノプロピル)-メチルジエトキシシランが特に適する。メルカプトアルキルアルコキシシランの中では、メルカプトエチルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトエチルメチルジメトキシシランおよび/またはメルカプトプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。

アルコキシシラン末端ポリウレタンの反応性は、置換基RおよびR<sup>1</sup>の性質によりコントロールすることができる。RがOR<sup>1</sup>、即ちイソシアネート基との反応性を有する基を含むアミノ官能性トリアルコキシシランを意味する場合、特に良好な反応性が得られる。更に、反応性はアルコキシ基OR<sup>1</sup>によりコントロ

ースとするジウレタンであって、平均分子量が1000~4000の範囲において同じであるかまたは異なるものが特に最も好ましい。ジオール混合物中の遊離水酸基は、芳香族および/または脂肪族モノイソシアネートと實質的に完全に反応させる。フェニルイソシアネートおよび/またはトリレンジイソシアネートなどの芳香族モノイソシアネートが好ましい。

芳香族および/または脂肪族ジイソシアネートは、ジイソシアネートをベースとするジウレタンの製造に使用される。適当な芳香族および/または脂肪族ジイソシアネートは、例えば、ポリウレタンプレポリマーの製造に関する参考文献に既に記載されているものであるが、トリレンジイソシアネートが好ましい。ジイソシアネートの遊離NCO基は、一官能性アルコール、好ましくは直鎖の一官能性アルコール混合物と實質的に完全に反応する。直鎖の一官能性アルコール混合物が特に適する。適当なモノアルコールは、例えば、炭素数が1~24のアルコール、例えばプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、ドデカノールなどである。更に、アルコールならびにポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルの工業用混合物も適する。平均分子量500~2000のポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルを、アルコール混合物基準で50重量%以上の量、好ましくは70重量%以上の量で含有するアルコール混合物が特に適する。ジイソシアネートをベースとし、遊離NCO基が平均分子量500~2000のポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルと完全に反応したジウレタンは特に好ましい。

本発明の封止用および/または接着用コンパウンドは、それぞれの場合のコンパウンド基準で、

- アルコキシシラン末端ポリウレタンを20~50重量%の量、好ましくは25~45重量%の量、
- ジウレタンを5~50重量%、好ましくは10~40重量%の量、
- 典型的添加剤を0~75重量%、好ましくは10~80重量%の量で含む。

典型的添加剤の配合量ならびにその組成は、それぞれの適用により異なる。一般に、典型的添加剤としては、顔料、充填材、硬化触媒、染料、増粘剤、カップリング剤、増量剤および紫外線安定剤を配合する。前述のジウレタンに加えて、フタレートなどの市販の可塑剤も当然、添加剤として配合することができるが、その場合、市販の可塑剤を添加する量によっては向上した染料との相溶性が減少する。従って、市販の可塑剤を添加することは好ましくない。適当な充填材はイソシアネートに不活性の無機化合物、例えば、チョーク、石灰灰、沈殿および／または熱分解シリカ、アルミニウムシリケート、重質(ground)ミネラルおよびその微細な粒子に公知の無機フィラーなどである。更に、有機フィラー、特に短繊維、ガラス繊維なども使用できる。チキソトロピー性を有する材料を生成する充填材、例えば、膨潤性ポリマーは、特定の適用については好ましい。これらの典型的添加物は、当業者に公知の量で使用する事ができる。

硬化は有機または無機化合物、例えば、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレートおよび／またはテトラブチルジシロエートジスチンオキサンなどを触媒として少量添加することにより促進することができる。硬化触媒に加えて、少量のアミン、例えば、(β-アミノエチルアミノプロピル)-トリメトキシシランおよび／またはラウリルアミンなどを、硬化促進のために添加することができる。硬化速度は、硬化触媒および所望により添加するアミンの量により、それぞれの適用に応じて広い範囲で変化させることができる。

本発明は、アルコキシシラン末端ポリウレタンおよび可塑剤を含む湿分硬化性の封止用および／または接着用コンパウンドを製造する方法にも関する。本発明によれば、NCO末端ポリウレタンプレポリマーの實質的に全ての遊離NCO基をアルコキシシランと反応させて調製したアルコキシシラン末端ポリウレタンを、ジオール混合物と一官能性イソシアネートを實質的に全ての遊離OH基を反応させて、またはジイソシアネートと一官能性アルコールを實質的に全ての遊離NCO基を反応させて調製したジウレタンに、好ましくは15~80℃の温度で、攪拌しながら添加する。

36.5部(=1.3当量)を、ジブチルスズジラウレート0.83部を加えて攪拌しながら100℃で反応させた。5時間後、混合物を60℃まで冷却し、アミノプロピルトリメトキシシラン53.7部(=0.3当量)を温度が80℃を超えないように徐々に添加した。混合物は更に約30分間攪拌した。その後測定したアルコキシシラン末端ポリウレタンのNCO含量は0.03%以下であった。生成物のブルックフィールド粘度は80000cP/25℃であった。

#### 実施例3

実施例1と同様にして、平均分子量2000のポリプロピレングリコール1000g(=1当量)およびトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート136.5部(=1.3当量)を、ジブチルスズジラウレート0.5部を加えて攪拌しながら90℃で反応させた。4時間後、1.11%の理論NCO含量となった。次に、混合物を65℃まで冷却して、アミノプロピルトリメトキシシラン53.7部(=0.3当量)を温度が80℃を超えないように徐々に添加した。反応混合物を更に30分間攪拌した。アルコキシシラン末端ポリウレタンのNCO含量は0.03%以下であった。生成物のブルックフィールド粘度は115000cP/25℃であった。

#### B) ジウレタンの調製

##### 実施例4

加熱可能な攪拌容器内で、平均分子量2000のポリプロピレングリコール450重量部、フェニルイソシアネート53.6部およびジブチルスズジラウレート0.05重量部を温度100℃の窒素雰囲気中で攪拌した。反応はNCO含量を測定しながら続行した。遊離NCOが全く検出されなくなった時点(約6時間)で反応を終了した。ジウレタンのブルックフィールド粘度は30000cP/25℃であった。

##### 実施例5

平均分子量1000のポリプロピレングリコール552重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート62.5重量部およびジブチルスズジラウレート0.

要すれば典型的添加剤を次に添加する。

本発明は、アルコキシシラン末端ポリウレタンおよびジウレタンを、要すれば典型的添加剤を使用する湿分硬化性封止用および／または接着用コンパウンドとして含む混合物の使用に関する。アルコキシシラン末端ポリウレタンおよびジウレタンを含む混合物は、好ましくは接着部封止用コンパウンドとして使用される。柔軟かつ弾性的な接着部封止用コンパウンドであって、アルコキシシラン末端ポリウレタンを平均NCO官能度が少なくとも1、かつ2未満であるNCO末端ポリウレタンプレポリマーから合成した封止用コンパウンドは、建設産業における鉄筋の連結に使用することが好ましい。硬い接着部封止用コンパウンドであって、アルコキシシラン末端ポリウレタンを平均NCO官能度が少なくとも2であるNCO末端ポリウレタンプレポリマーから合成した封止用コンパウンドは、アセンブリーの接続および継の接着に使用することが好ましい。

#### 実施例

##### A) アルコキシシラン末端ポリウレタンの調製

###### 実施例1

平均分子量2000のポリプロピレングリコール1000部(=1当量)およびトリレンジイソシアネート(TDI)113.1部(=1.3当量)を、90℃で攪拌しながらジブチルスズジラウレート0.6部を加えて反応させてNCO末端ポリウレタンを生成した。2時間後、1.13%の理論NCO含量となった。混合物を60℃まで冷却して、アミノプロピルトリメトキシシラン53.7部(=0.3当量)を温度が80℃を超えないように徐々に添加した後、更に30分間攪拌した。アルコキシシラン末端ポリウレタンのNCO含量は0.03%以下であった。生成物のブルックフィールド粘度は210000cP/25℃であった。

###### 実施例2

実施例1と同様にして、平均分子量2000のポリプロピレングリコール500部(=0.5当量)、平均分子量4000のポリプロピレングリコール1000部(=0.5当量)およびトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)1

06重量部を実施例4と同様に反応させた。ジウレタンのブルックフィールド粘度は40000cP/25℃であった。

##### C) 封止用コンパウンドの処方

###### 実施例6

実施例1のアルコキシシラン末端ポリウレタン29部を、実施例5のジウレタン16部、ビニルトリメトキシシラン3部およびキシレン2.1部と共に真空遠置ディゾルバー内で室温で攪拌した。チョーク42部、二酸化チタン6部、ベンゾトリアゾール(紫外線吸収剤)0.3部およびチヌヴィン(Tinuvin)-765(酸化防止剤としての立体ヒンダードアミン)0.3部を混合物に添加した後、硬化混合物がむらのない均一なペーストを形成するまで、真空下(25ミリバール)で2000~3000rpmで攪拌した。ペーストは硬いて、真空下で、1-ドデシルアミン0.2部、アミノトリメトキシシラン(乾燥剤)1部およびジブチルスズジラウレート0.1部と共に攪拌して、容器に詰めた。封止用コンパウンドの特性を表1に示す。

###### 実施例7

実施例6と同様にして、実施例2のアルコキシシラン末端ポリウレタン35部を、実施例4のジウレタン10部、ビニルトリメトキシシラン3.7部およびキシレン3.4部と共に攪拌した。混合物に、チョーク39部、二酸化チタン2.8部、ベンゾトリアゾール0.3部、チヌヴィン-765 0.3部、カーボンブラック0.05部および酸化鉄1.15部を混合物に添加して、真空下(25ミリバール)で攪拌した。得られたペーストを、硬いて真空下で、1-ドデシルアミン0.2部、アミノトリメトキシシラン1部およびジブチルスズジラウレート0.1部と共に攪拌して、容器に詰めた。コンパウンドの特性を表1に示す。

###### 実施例8

実施例6と同様にして、実施例3のアルコキシシラン末端ポリウレタン28部を、実施例4のジウレタン16部、ビニルトリメトキシシラン3.7部およびキシレン1.31部と共に真空遠置ディゾルバー内で室温で攪拌した。硬いて混合

## 特表平6-500584 (6)

物は、テトラ43部、二酸化チタン6部、ベンゾトリアゾール0.3部および  
デシアン-765 0.3部と共に真空下(2.5 ミリバール)で攪拌した。続いて、1-  
ドデシルアミン0.2部、アミノトリメタキシシラン1部およびジブチルスズジ  
ラウレート0.1部を添加し、真空で攪拌した後、コンパウンドを容器に詰めた。

コンパウンドの特性を表1に示す。

**表 1**

	實施例6	實施例7	實施例8
被膜形成(分)	20	50	30
E-5042-92 (N/mm <sup>2</sup> )	1.8	0.4	1.5
破断点伸び(%)	60	60	60
貯藏安定性(月)	6	9	6

試験方法は、DIN 18 540を採用した。EモジュラスはDIN 52 455に従って決定した。被膜形成時間は感覚的試験により決定したが、そのためにコンパウンドをストランド(φ1cm、長さ15cm)の形態にスプレーして、空晒した室内で常温(28℃/湿度50%)において硬化させた。

### 比較例 1

### 樹脂との相溶性におけるジウレタンの作用

実施例 1 によるアルコキシシラン末端ポリウレタンをベースとする接枝部封止用コンパウンドを、実施例 6 に記載したように製造した。実施例 6 とは対照的に、シウレタンの代りに、揮発性の可塑剤、すなわちフタル酸オクチルベンジルエステル(サンティサイザー(Santicizer)-261(登録商標)、モンサント(Monsanto)社製品)1.6部をコンパウンド中に配合した。原料との相溶性の違いは表 2 から理解される。

### 比較例 2

アルコキシシラン末端ポリウレタンおよびジウレタンの相乗効果

実施例5のジウレタンを、ドイツ国特許第37 14 678(実施例2)に従い、

アルコールシラン末端がリウレタンではなく、膨潤性PVCを含むNCO末端がリウレタンと共に調製した。塗料との相溶性の差異は表2から理解される。

**表2**

[illegible]

### アルゲ(Arge)法による測定

塗料との相溶性の試験を、アルパイツゲマインシャフト・デア・ファールハゲマインシャフト・ディヒトシュトッパマッセンヘアシュテラー・デス・マール・ウント・ラッキールハントヴェルクス・ウント・デア・ラックインドウストリーエ(Arbeitsgemeinschaft der Fachgemeinschaft Dichtstoffmassenhersteller des Maler- und Lackierhandwerks und der Lackindustrie)(「デス・マール・ウント・ラッキールハントヴェルク(Das Maler- und Lackierhandwerk)」)、第7号、1983年再版、第6~8頁参照)において推奨される方法で行った。試験した流動性の欠陥、表面の粘着性、硬化したフィルムの高性への接着、硬化フィルムのしわ寄り及び変色に弊害をつけた。各ポイントの平均を表2に示す。ポイントが1のコンパウンドは通ずるが、ポイントが5~6のコンパウンドは通さな。ポイントが

國際調查報告

International Application No. PCT/EP91/01710

PCT/EPT/19110			
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IN Accordance with International Patent Classification (IPC) or to both International Classification and IPC?			
Int. Cl. <sup>5</sup> : C09J 175/04, C09K 3/10			
B. FIELD SEARCHED			
Minimum Documentation Search?			
Classification System		Classification Number	
Int. Cl. <sup>5</sup>		C09J; C09K	
Documentation Searches other than Minimum Documentation Searches in the field that such Documentation was included in the Fields Searched?			
C. INFORMATION CONSIDERED TO BE RELEVANT*			
Category *	Citation of Document, * with title, author, source, date, etc., of the relevant passages if	Reference to Class. No. if	
A	EP, A1, 0170865 (SCHERING AKTIENGESellschaft) 12 February 1986, see page 2, line 25 - line 35; page 6, line 18, claim 1	1	
A	EP, A1, 0261409 (MERCKL KOMPANDITGESELLSCHAFT ADF AKTIEN) 30 March 1989, see page 2, line 29 - line 50	1	
* "Relevant information of other documents" is:			
"A" Document defining the general state of the art which is not considered to be of particular interest		"b" Document published after the international filing date but before the date and in a language with the publication date of the international application	
"C" Priority documents not published on or after the international filing date		"c" Document published on or after the international filing date but before the date and in a language with the publication date of the international application	
"D" Document which may become available on priority claiming (i.e. in a language other than the language of the international application) or which is available in a language other than the language of the international application (i.e. in a language other than the language of the international application)		"d" Document published on or after the international filing date but before the date and in a language with the publication date of the international application	
"E" Document published on or after the international filing date but before the date and in a language with the publication date of the international application		"e" Document published on or after the international filing date but before the date and in a language with the publication date of the international application	
IV. EARLY PUBLICATION			
Date of the Author's Completion of the International Search		Date of Mailing of the International Search Report	
26 November 1991 (28.11.91)		19 December 1991 (19.12.91)	
International Searching Authority		Signature of Authorizing Officer	
European Patent Office			

## 國際調查報告

PCT/EP 92/01719

SA 50770

This sends them the postal identity membership relating to the national Community added to the above-mentioned international postal report. The members are no participant in the European Patent Office EPO file on 31/10/91

Patrol document (start to release report)	Processing date	Patrol date	Patrol time (minutes)	Processing date
EP-A1- 0170865	12/02/85	AU-B- AU-O- CA-A- DE-A- JP-A- US-A-	586979 452225 1254340 2426987 61057615 4793878	03/08/89 23/01/88 16/03/89 30/01/86 24/03/86 17/01/89
EP-A1- 0261409	28/01/88	DE-A- JP-A- US-A- ZA-A-	3849237 63046625 4857623 8706410	03/03/88 28/01/88 15/08/89 29/02/88

For more details about this award, visit [OfficialJournaloftheSovereignInvestor.com](http://OfficialJournaloftheSovereignInvestor.com), No. 12/12

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 9 J 175/04	J F G	8620-4 J	
C 0 9 K 3/10		D 9159-4 H	
H 0 1 L 23/29			
23/31			

(72) 発明者 エマーリング、ヴィンフリート  
 ドイツ連邦共和国 ディー4040 ノイス、  
 アム・バッケス 1 番

(72) 発明者 ウンゲル、ロートハール  
 ドイツ連邦共和国 ディー4006 エルク  
 ラート 2、キーフエルンシュトラアセ 2  
 番